






**Acid base polymer blends and membranes useful as polymer electrolyte membranes in fuel cells, pervaporation and reverse osmosis**

B2

**Patent number:** DE19817374  
**Publication date:** 1999-10-21  
**Inventor:** KERRES JOCHEN (DE); HAERING THOMAS (DE);  
ULRICH ANDREAS (DE)  
**Applicant:** UNIV STUTTGART LEHRSTUHL UND I (DE)  
**Classification:**  
- **international:** B01D67/00; B01D71/66; B01D71/68; B01D61/00;  
B01D53/22; C25B13/08; H01M8/02  
- **european:** H01M8/10E2, B01D71/52, B01D71/62, B01D71/66,  
B01D71/68, C08G65/48, C08L71/00, C08L79/04  
**Application number:** DE19981017374 19980418  
**Priority number(s):** DE19981017374 19980418

**Also published as:**

 WO9954407 (A3)  
 WO9954407 (A2)  
 EP1076676 (A3)  
 EP1076676 (A2)  
 EP1076676 (B1)

**Abstract of DE19817374**

Acid-base polymer blends or acid-base polymer blend membranes are produced by reaction of a solution of a polymeric sulfonic acid or sulfonic acid salt and an imidazole group or benzimidazole group containing polymer, optionally under addition of LiCl in a dipolar-aprotic solvent and evaporation of the solvent. An Independent claim is included for production of anionic exchange blend polymer or membrane by dissolving an anion exchange polymer or its tertiary basic nitrogen containing precursor in a dipolar aprotic solvent, addition of an imidazole or benzimidazole group containing polymer or solution thereof, followed by addition of a low molecular weight monohalogen and/or dihalogen compound to the solution and evaporation of the solvent, at increased temperature and optionally low pressure.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 17 374 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 17 374.1  
㉑ Anmeldetag: 18. 4. 98  
㉒ Offenlegungstag: 21. 10. 99

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 D 67/00**  
B 01 D 71/66  
B 01 D 71/68  
B 01 D 61/00  
B 01 D 53/22  
C 25 B 13/08  
H 01 M 8/02

**DE 198 17 374 A 1**

㉔ **Anmelder:**  
Universität Stuttgart Lehrstuhl und Institut für  
Chemische Verfahrenstechnik, 70199 Stuttgart, DE  
  
㉕ **Vertreter:**  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner, 50667  
Köln

㉖ **Erfinder:**  
Kerres, Jochen, Dr., 70619 Stuttgart, DE; Häring,  
Thomas, 70619 Stuttgart, DE; Ulrich, Andreas,  
Dipl.-Chem., 73734 Esslingen, DE  
  
㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
DE 40 26 154 A1  
CHERDRON, H., et.al.: Miscible Blends of  
Polybenzimidazole and Polyaramides with  
Polyvinylpyrrolidone. In: Journal of Applied  
Polymer Science, Vol.53, 1994, S.507-512;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ㉘ Engineering-Ionomerblends und Engineering-Ionomermembranen  
㉙ Gegenstand der Erfindung sind neue kompatible binäre und ternäre Kationenaustauscherpolymer- und Anionenaustauscherpolymer-Blendmembranen.

**DE 198 17 374 A 1**

Gegenstand der Erfindung sind neue kompatible binäre und ternäre Kationenaustauscherpolymer- und Anionenaustauscherpolymer-Blendmembranen.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist des weiteren der Einsatz dieser binären und ternären Ionomerblendmembranen in Elektromembranprozessen wie Polymerelektrolytmembran-brennstoffzellen (PEFC), Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) und Elektrodialyse und in anderen Membranprozessen wie Dialyse- und Umkehrosmose, Diffusionsdialyse, Gaspermeation, Pervaporation und Perstraktion.

- Für Anwendungen von Ionomermembranen wie Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMFC), Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), Polymerelektrolyt-membranelektrolyse (PEM-E) ist eine große chemische, mechanische und thermische Stabilität der Membran notwendig. Als bislang einziges verfügbares kommerziell verfügbares Ionomer erfüllt das perfluorierte Ionomer Nafion® (Grot, W. G.: Perfluorinated Ion-Exchange Polymers and Their Use in Research and Industry, Macromolecular Symposia, 82, 161-172 (1994)) die hohen Anforderungen an die chemische, mechanische und thermische Stabilität (Ledjeff, K.; Heinzel, A.; Mahlendorf, F.; Peinecke, V.: Die reversible Membran-Brennstoffzelle, Dechema-Monographien Band 128, VCH Verlagsgesellschaft, 103-118 (1993)). Jedoch weist es diverse Nachteile auf, die die Suche nach Alternativmaterialien notwendig machen:

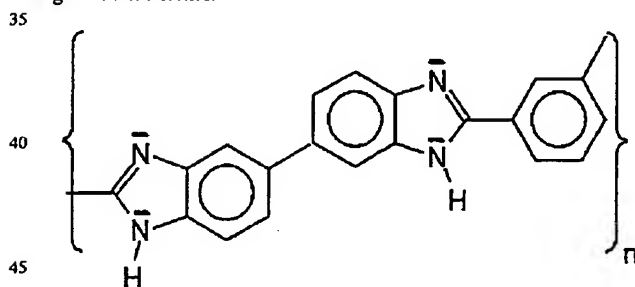
Es ist sehr teuer (DM 1400.-/m<sup>2</sup>). Das sehr komplexe Herstellungsverfahren beinhaltet hochtoxische Zwischenstufen (siehe Grot, W. G.). Die Umweltverträglichkeit von Nafion® ist kritisch zu bewerten: als perfluoriertes Polymer ist es schwer abbaubar. Die Recyclierbarkeit von Nafion® ist fraglich.

- 20 Bei Versuchen der Anwendung von Nafion® in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) wurde festgestellt, daß es besonders bei Verwendung von reinem Methanol eine sehr hohe Methanol-Permeabilität aufweist (Surampudi, S., Narayanan, S. R.; Vamos, E.; Frank, H.; Halpert, G.; LaConti, A.; Kosek, J.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A.: Advances in direct oxidation methanol fuel cells, J. Power Sources, 47, 377-385 (1994)) was die Energieeffizienz der DMFC durch Mischpotentialbildung stark verschlechtert.

- 25 Als Alternativmaterialien für die perfluorierten Iomere kommen Arylhauptketten-Ionenaustauscherpolymere wie sulfoniertes Polyethersulfon (Nolte, R.; Ledjeff, K.; Bauer, M.; Mülhaupt, R.: Partially Sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A Versatile Proton Conducting Membrane Material for Modern Energy Conversion Technologies Journal of Membrane Science 83, 211-220 (1993)) und sulfoniertes Poly(etheretherketon) (Helmer-Metzmann, F.; Ledjeff, K.; Nolte, R., et al.: Polymerelektrolyt-Membran und Verfahren zu ihrer Herstellung EP 0 574 791 A2) in Betracht, die als

30 Nachteil jedoch eine hohe Sprödigkeit bei Austrocknung aufweisen, was für ihre Anwendung beispielsweise in Membranbrennstoffzellen ungünstig ist.

Bei der Suche nach thermisch und mechanisch hochstabilen Polymeren stößt man auf Polyimide, Imidazol enthaltende Polymere und Benzimidazole, die wie das Polybenzimidazol PBI Poly[(2,2'-m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol] der allgemeinen Formel:



- und das Polyetherimid Poly[2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)phenylpropan-2-Phenylene-Bisimid] exzellente thermische Stabilitäten zeigen (Musto, P.; Karasz, F. E.; MacKnight, W. J.: Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermooxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole/polyetherimide blend, Polymer, 34(12), 2934-2945 (1993)).

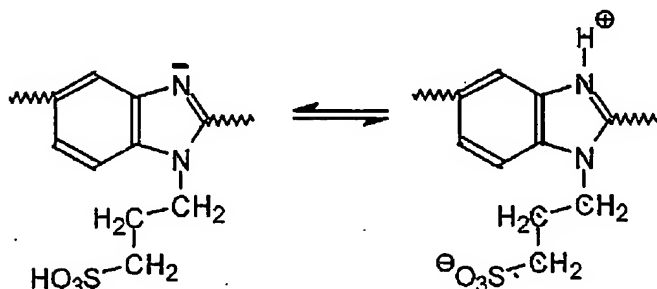
Polybenzimidazole können mittels verschiedener Methoden sulfoniert werden. Ein möglicher Weg ist folgende Reaktionsfolge (Gieselman, M. B.; Reynolds, J. R.: Water-Soluble Polybenzimidazole-Based Polyelectrolytes):

- 55 1. Deprotonierung des Imidazol-N-H mit LiH in DMAc  
 2a. Reaktion des deprotonierten Polymers mit Propansulton zum Polybenzimidazol-N-Propansulfonat  
 2b. Reaktion des deprotonierten Polymers mit Na-4-(bromo methyl)benzolsulfonat zum Polybenzimidazol-N-Benzylsulfonat.
- 60 In einem Patent ist ein weiterer Weg zum Erhalt von sulfonierten Polybenzimidazolen beschrieben (Sansone, M. J.; Gupta, B.; Forbes, C. E.; Kwiatek, M. S.: Sulfalkylation of Hydroxyethylated Polybenzimidazole Polymers US 4,997,892) der folgende Reaktionsfolge beinhaltet:

- 65 1. Reaktion von Polybenzimidazol an der N-H-Gruppe des Imidazolrings mit Ethylencarbonat in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidinon zum hydroxyethylierten Polybenzimidazol N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH  
 2. Deprotonierung der OH-Gruppe des hydroxyethylierten Polybenzimidazols mit einer geeigneten Base zum hydroxyethylierten Polybenzimidazol-Anion N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>  
 3. Reaktion des hydroxyethylierten Polybenzimidazol-Anions N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> mit einem Sulton, z. B. Propansulton,

zum sulfoalkylierten Polymer  $N-(CH_2)_2O(CH_2)_3-SO_3^-$ .

Es hat sich gezeigt, daß die exzellente thermische Stabilität von Polybenzimidazolen mit diesen Sulfonierungsmethoden zum Teil erhalten bleibt (siehe Gieselman et al.). Für manche Anwendungen der erwähnten sulfonierten Polybenzimidazole, wie zum Beispiel für ihren Einsatz in Membranbrennstoffzellen kann es jedoch von Nachteil sein, daß sie  $-CH_2-$  Gruppen aufweisen, die zu einer schlechteren Oxidationsstabilität als bei rein aromatischen sulfonierten Polymeren führen. Außerdem können die sulfonierten Polybenzimidazole in der protonierten Form innere Salze bilden, die die Protonenleitfähigkeit gemäß dem folgenden Reaktionsschema



herabsetzen. Desweiteren können die sulfonierten Polybenzimidazole durch Störung der Kettenkonformation durch den Substituenten einen Teil ihrer mechanischen Stabilität verlieren.

Polybenzimidazol kann mittels folgender Methode unter Erhalt eines gegebenenfalls wasserlöslichen Anionenaustauscherpolymers an beiden Imidazol-N alkyliert werden (Hu, Ming; Pearce, Eli. M.; Kwei, T.K.: Modification of Polybenzimidazole: Synthesis and thermal stability of Poly ( $N_1$ -methylbenzimidazol) und Poly( $N_1,N_3$ -Dimethylbenzimidazol) Salt Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 31, 553-561, 1993):

1. Deprotonierung des Imidazol-N-H mittels LiH zum N-Li-Salz in DMAc oder NMP
2. Alkylierung des Li-Salzes  $\approx N-Li$  mit Methyljodid zu  $\approx N-CH_3$
3. Reaktion des methylierten Polybenzimidazols mit einem Überschuß an Methyljodid bei 80°C unter Erhalt von Poly-( $N_1,N_3$ -Dimethylbenzimidazolium)-Dijodid.

Der Nachteil dieses Poly-( $N_1,N_3$ -Dimethylbenzimidazolium)-Jodids ist seine schlechte thermische Stabilität (Thermogravimetrie: Beginn Gewichtsverlust bei 180°C (Aufheizgeschwindigkeit 10°/min)). Dieser Gewichtsverlust kann mit der Abspaltung von Methyljodid unter Bildung des monomethylierten Polybenzimidazols und damit Verlust der Anionenaustauschereigenschaften des Polymers erklärt werden.

Alle sulfonierten Arylpolymer zeigen eine große Sprödigkeit bei Austrocknung, welche bei ihrem Einsatz in der Brennstoffzelle beispielsweise bei Lastwechselvorgängen auftreten kann. Außerdem ist die thermische Stabilität der sulfonierten Arylpolymer immer noch verbesserungswürdig. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Verringerung der Sprödigkeit und die weitere Erhöhung der thermischen Stabilität der sulfonierten Arylpolymer-Ionomermembranen ein vorrangiges Ziel bei ihrer Weiterentwicklung für den Dauerbetrieb in PEM-Brennstoffzellen, PEM-Elektrolyse und anderen (Elektro)membranprozessen, bei denen die Membranen großen Belastungen ausgesetzt sind, sein muß.

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung werden Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembrane hergestellt, die sich durch exzellente chemische, mechanische und thermische Stabilitäten auszeichnen und die zusammengesetzt sind aus:

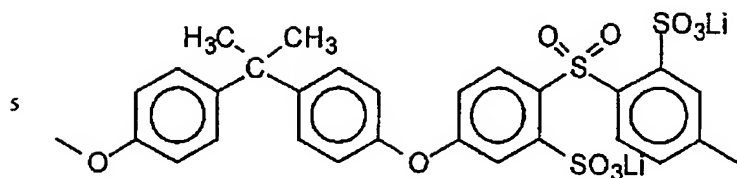
- (1a) einem Kationenaustauscherpolymer gegebenenfalls mit Aryl- und/oder Hetarylpolymerehauptkette mit  $SO_3X$ -Gruppierungen (X=beliebiges Kation) oder aus:
- (1b) einem Anionenaustauscherpolymer mit quarternären Ammoniumgruppen, Pyridiniumgruppen, Imidazoliumgruppen, Pyrazoliumgruppen, Triazoliumgruppen, Tetrazoliumgruppen etc. und
- (2) Benzimidazol, Imidazol enthaltenden Polymeren und gegebenenfalls (bei ternären Ionomerblendmembranen) außerdem:
- (3) anderen primären, sekundären oder tertiären basischen Stickstoff enthaltenden Polymeren wie Poly(4-vinylpyridin), Poly(2-vinylpyridin), Poly(4-vinylpyridin) oder Poly(2-vinylpyridin) enthaltenden (Block)copolymeren, Poly-(sulfon-ortho-sulfon-diamin), Poly(sulfon-ortho-ether-diamin), Poly(anilin), Poly(ethylenimin).

Erfindungsgemäß sind also folgende Kombinationen:

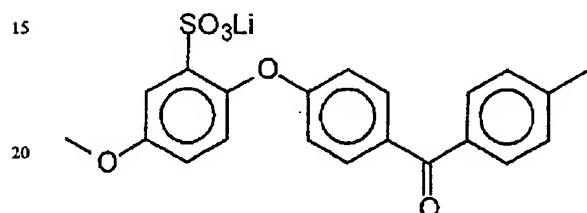
Binäre Blends: 1a-2 oder 1b-2

Ternäre Blends: 1a-2-3 oder 1b-2-3.

Es wurde nun überraschend festgestellt, daß bei der Mischung eines polymeren Sulfonsäuresalzes, beispielsweise Poly(ethersulfon-Lithiumsulfonat) der nachfolgenden Formel



10 mit 2 Sulfonatgruppen pro Wiederholungseinheit erhältlich nach Kerres, J.; Cui, W.; Reichle, S.: New sulfonated engineering polymers via the metalation route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PS U Udel® via metalation-sulfonation-oxidation Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 34, 2421-2438 (1996) oder Poly(etheretherketon-Lithiumsulfonat) der nachfolgenden Formel



25 mit 1 Sulfonatgruppe pro Wiederholungseinheit erhältlich nach Helmer-Metzmann et al. mit nur 3-25 Gewichtsprozent eines Polybenzimidazols PBI, Celazol®, eine ionenleitende Polymerblendmembran erhalten wird, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet:

- eine starke Verbesserung der mechanischen Festigkeit gegenüber der jeweiligen reinen polymeren Sulfonsäure (dem jeweiligen polymeren Sulfonsäuresalz);
- wasserlösliche polymere Sulfonsäuresalze verlieren überraschenderweise nach dem Zusammenmischen mit PBI ihre Wasserlöslichkeit aufgrund der Wechselwirkungen der Polymerketten der Blendkomponenten, unter Erhalt einer überraschend hohen Protonenleitfähigkeit auch bei geringen Ionenaustauscherkapazitäten des entstandenen Polymerblends, vermutlich verursacht durch eine Eigen-Protonenleitfähigkeit des PBI.
- die Blends der polymeren Sulfonsäuren mit PBI weisen eine hohe thermische Stabilität bereits bei überraschend geringen Gehalten von PBI im Blend (3-10%) auf, verursacht durch Protonenübertragung von der Sulfonsäure auf den basischen Polybenzimidazol-Stickstoff unter Polysalzbildung und durch die hohe thermische Stabilität des PBI.

Bei der Herstellung von ternären Ionomerblendmembranen aus:

- sulfoniertem PEEKIPSU
- Polybenzimidazol
- aminiertem PSU

45 wurde überraschenderweise festgestellt, daß diese Blends ebenfalls eine sehr gute mechanische Stabilität und eine hohe thermische Beständigkeit aufweisen.

Es ist möglich, auch PBI-haltige Anionenaustauscherpolymerblends und Anionenaustauscher-polymerblendmembranen herzustellen, wobei das PBI als mechanisch und thermisch stabilisierende Komponente fungiert:

- So kann PBI zusammen mit Poly(4-vinylpyridin) in einem dipolaraprotischen Lösungsmittel gelöst werden. Der Polymerlösung wird danach ein Gemisch von monofunktionellen und difunktionellen Halogenalkanen (beispielsweise ein Gemisch von 1,6-Dijodhexan und 1-Jodhexan) hinzugefügt. Während des Abdampfens des Lösungsmittels findet eine Alkylierung des Pyridin-N zum Pyridiniumsalz statt, unter teilweiser Vernetzung (durch die difunktionellen Halogenalkane, beispielsweise 1,6-Dijodhexan). Das Halogen-Anion verbleibt im entstandenen Anionenaustauscherpolymer als austauschbares Gegenion.
- Ein weiterer Typ Anionenaustauscherpolymerblendmembran kann durch gemeinsame Auflösung von Poly(N<sub>1</sub>N<sub>3</sub>-Dimethylbenzimidazolium)-Jodid (11) und Polybenzimidazol in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel wie z. B. DMAc, NMP oder DMSO und nachfolgender Abdampfung des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur hergestellt werden.

#### Beispiel 1

##### Herstellung von Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PEEK und PBI

65 10,067 g einer 20,16%igen Lösung von sulfoniertem Poly(etheretherketon) (Ionenaustauscherkapazität 1,8 meq 503 H/g Polymer) und 26,8 g einer 1,875%igen Lösung von Polybenzimidazol CELAZOL® (Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol]) wurden in N-Methylpyrrolidon gemischt. Mit dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte ein ca. 300 µm dicker Film ausgerakelt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120-140°C abgedampft. Die Glasplatte mit

# DE 198 17 374 A 1

dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löst sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60–80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20–80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.

Charakterisierungsergebnisse:

Ionenaustauscherkapazität: 1,06 meq 503 H/g Polymer

Dicke: 20 µm

Quellung (H<sub>2</sub>O, RT, H<sup>+</sup>-Form): 22,8%

Flächenwiderstand (RT, H<sup>+</sup>-Form): 0,116 Ωcm<sup>2</sup> (gemessen in 0,5 N HCl)

spezif. Widerstand (RT, H<sup>+</sup>-Form): 58,125 Ωcm

thermische Stabilität (aus DSC, TGA): Beginn Zersetzung: ≈ 350°C (Bedingungen: Luft, Aufheizrate 20°C/min)

## Beispiel 2

### Herstellung von Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PSU und PBI

Das PBI und das sulfonierte PSU Udel in der SO<sub>3</sub>Li-Form wurden zu einer homogenen Lösung vereinigt (Daten sh. Tab. 1). Mit dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte ein ca. 300 µm dicker Film ausgerakelt. Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120–140°C abgedampft. Die Glasplatte mit dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löste sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60–80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20–80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.

Tabelle 1

Daten der Herstellung und Charakterisierung von Blendmembranen aus sulfoniertem PSU und dem Polybenzimidazol PBI Poly[2,2'-(m-phenylen)-5,5' bibenzimidazol]

Membran [Nr]	Menge PBI [g]	Menge PSU [g]	PBI-Gehalt Membran [Gew%]	Kapazität meq SO <sub>3</sub> H g Polymer	Quellung [%]	R <sub>a</sub> <sup>H<sup>+</sup></sup> [Ωcm <sup>2</sup> ]	R <sub>sp</sub> <sup>H<sup>+</sup></sup> [Ωcm]
58*	0,25¥	2,7	8,5	2,087	118	0,107	6,56
60*	0,357****	1,428	20	1,068	30,8	0,178	46,78
61*	0,357†	2,023	15	1,457	43,26	0,074	16,5
62*	0,357_	3,213	10	1,842	107,5	0,061	6,65
68*	0,357	1,071	25	0,83	17,26	0,497	292,35
57**	0,25	2,25***	10	0,46	8,75	0,718	194,05
69**	0,357#	7,14	5	1,12	14,56	0,119	51,85

¥ in 13,75 g NMP gelöst

\* mit wasserlöslichem PSU, Kapazität 2,5 meq SO<sub>3</sub>H/g

\*\* mit wasserunlöslichem PSU, Kapazität 1,6 meq/g

\*\*\* als 15 Gew%ige Lösung in NMP

\*\*\*\* als 1,785 Gew%ige Lösung

† als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 6,557 g NMP

\_ als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 19,647 g NMP

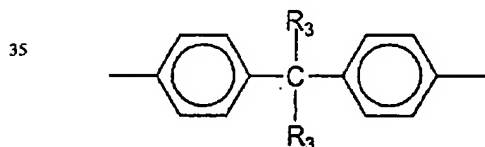
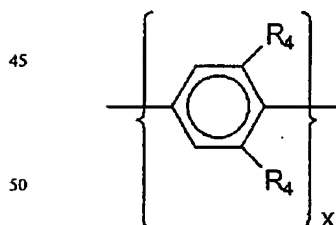
# als 1,785 Gew%ige Lösung, zusätzliche Addition von 50 g NMP

## Herstellung eines ternären Säure-Base-Blends aus sulfoniertem PEEK, FBI und aminiertem PSU

- 5 22,5 g einer 20 Gew.-%igen Lösung von sulfoniertem Poly(etheretherketon) (Ionenaustauscherkapazität 1,9 meq 503 H/g Polymer) wurden in DMAc mit 10 g einer 6,4 Gew.-%igen Lösung von Polybenzimidazol FBI CELAZOL® (Poly[2,2'-(m phenyl)-5,5'-bibenzimidazol] in DMAc (FBI-Lösung mit Zusatz von LiCl) gemischt. Danach wurde der Polymerlösung noch 10 g einer 15 Gew.-%igen Lösung von Poly(sulfon-ortho-sulfon-diamin) in NMP hinzugefügt und bis zur Homogenisierung gerührt. Mit dieser Lösung wurde auf einer Glasplatte ein ca. 400 µm dicker Film ausgerakelt.
- 10 Das Lösungsmittel wurde bei einer Temperatur von 120–140°C abgedampft. Die Glasplatte mit dem dünnen Polymerfilm wurde in eine Wanne mit vollentsalztem Wasser gelegt. Dabei löste sich der Film von der Glasplatte. Die Membran wurde bei Temperaturen von 60–80°C zuerst 24 h in 8%iger HCl und dann 24 h bei Temperaturen von 20–80°C in vollentsalztem Wasser nachbehandelt.
- Charakterisierungsergebnisse:
- 15 Ionenaustauscherkapazität: 0,93 meq 503 H/g Polymer  
 Dicke: 54 µm  
 Quellung (H<sub>2</sub>O, RT, H<sup>+</sup>-Form): 25,6%  
 Flächenwiderstand (RT, H<sup>+</sup>-Form): 0,62 Ωcm<sup>2</sup> (gemessen in 0,5 N HCl)  
 spezif. Widerstand (RT, H<sup>+</sup>-Form): 114,82 Ωcm  
 20 thermische Stabilität (aus DSC, TGA): Beginn Zersetzung ≈ 300°C (Bedingungen: Luft, Aufheizrate 5°C/min)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembranen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Lösungen von polymeren Sulfonsäuren oder Sulfonsäuresalzen und einem, Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltenden Polymer ggf. unter Addition von LiCl in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln umsetzt und aus den Lösungen das Lösungsmittel verdampft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die polymeren Sulfonsäuresalze, die ausgewählt sind aus Polyetheretherketonen, Polyethersulfonen, Polyphenylsulfonen, Polyphenylsulfiden und/oder Polyphenylenoxiden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man polymere Sulfonsäuresalze, ausgewählt aus Polymeren die als Repeatingeinheit aromatische Kern-Strukturen der Formeln R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> aufweisen, wobei

(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)

- wobei
- 55 R<sub>3</sub> für Wasserstoff, Trifluormethyl oder C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, mit n = 1 bis 10, insbesondere Methyl  
 R<sub>4</sub> für Wasserstoff, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> mit n = 1 bis 10, insbesondere Methyl oder Phenyl und  
 x für 1, 2 oder 3 steht,  
 die über Brückengruppen R<sub>5</sub> oder R<sub>6</sub> verknüpft sind, wobei  
 R<sub>5</sub> für -O- und  
 60 R<sub>6</sub> für -SO<sub>2</sub>- stehen,  
 insbesondere,  
 Poly(etheretherketone) mit [(R<sub>5</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>5</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>7</sub>)<sub>n</sub>]; x = 1, R<sub>4</sub>=H)  
 Poly(ethersulfone) [(R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]; R<sub>2</sub>: x=1, R<sub>4</sub>=H),  
 Poly(ethersulfone) [(R<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]; R<sub>2</sub>: x=1, R<sub>4</sub>=H),  
 65 Poly(phenylsulfone) [(R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-R<sub>5</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>-R<sub>1</sub>]<sub>n</sub>]; R<sub>2</sub>: x=2, R<sub>4</sub>=H),  
 Polyetherethersulfone [(R<sub>5</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>5</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>)<sub>n</sub>]-[R<sub>5</sub>-R<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>-R<sub>2</sub>]<sub>m</sub>]; R<sub>2</sub>: x=1, R<sub>4</sub>=H, n/m=0,18,  
 Poly(phenylsulfide) [(R<sub>2</sub>-R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]; R<sub>2</sub>: x=1, R<sub>4</sub>=H) und/oder  
 Poly(phenylenoxide) [(R<sub>2</sub>-R<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]; R<sub>4</sub>=CH<sub>3</sub>) mit den Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltenden Poly-

meren umsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst eine polymere Sulfonsäure in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel auflöst, eine dem Gehalt an Sulfonsäuregruppen äquivalente Menge eines primären, sekundären oder tertiären Amins zufügt, der Lösung danach ein festes oder in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel gelöstes Polymer zusetzt, das Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen aufweist und dieses Polymer auch in der Lösung auflöst. 5
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung aus polymerer Sulfonsäure oder polymerem Sulfonsäuresalz und Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltenden Polymere ein weiteres Polymer zusetzt, welches primäre, sekundäre oder tertiäre basische Stickstoffgruppen aufweist und dieses Polymer in der Lösung auflöst. 10
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Form der Blends durch Nachbehandlung des Blendpolymers oder der Blendpolymermembran in verdünnten Mineralsäuren bei Temperaturen von 20 bis  $80^\circ\text{C}$  herstellt.
7. Säure-Base-Polymerblends oder Säure-Base-Polymerblendmembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1-6. 15
8. Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscher-Blendpolymeren oder Anionenaustauscher-Blendpolymere-membranen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anionenaustauscherpolymer oder seine tertiäre basische Stickstoffgruppen enthaltende Vorstufe in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel auflöst, dann ein Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer oder seine Lösung in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel hinzufügt, dann eine niedermolekulare Monohalogen- und/oder Dihalogenverbindung zur Lösung hinzufügt, und aus diesen Lösungen das Lösungsmittel gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls bei erniedrigtem Druck verdampft. 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffgruppen enthaltende Vorstufe ausgewählt ist aus Poly(4-vinylpyridin), Poly(2-vinylpyridin), Poly(ethersulfon-ortho-sulfon-dialkylamin), Poly(ethersulfon ortho-sulfon-alkylamin), Poly(ethersulfon-ortho-ether-dialkylamin) und/oder Poly-(ethersulfon-ortho-ether-alkylamin). 25
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Anionenaustauscherpolymer oder seine Halogenmethylgruppen  $-\text{CH}_2\text{-Hal}$  enthaltende Vorstufe, insbesondere chlormethyliertes Polystyrol in einem dipolaraprotischen Lösungsmittel auflöst, dann ein Imidazolgruppen oder Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer oder seine Lösung in einem dipolaraprotischen Lösungsmittel hinzufügt, dann ein niedermolekulares tertiäres Amin und/oder Diamin zur Lösung hinzufügt. 30
11. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in den binären Polymerlösungen vor der Lösungsmittelabdampfung noch ein drittes Polymer auflöst.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das dritte Polymer ein Aryl-Hauptkettenpolymer ist, welches die in Anspruch 2 aufgeführten Repeatingeinheiten aufweist und das primäre Aminogruppen trägt. 35
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Benzimidazolgruppen enthaltendes Polymer Poly[(2,2'-m-phenyl)-5,5'-bibenzimidazol] einsetzt.
14. Anionenaustauscher-Blendpolymere oder Anionenaustauscher-Blendpolymermembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 12.
15. Blendpolymere und Blendpolymermembranen, erhältlich nach einem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14. 40
16. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis 15 in Form dünner Folien (Membranen) als protonenleitender Elektrolyt in Membranbrennstoffzellen ( $\text{H}_2$ -Polymerelektrolytbrennstoffzellen oder Direktmethanolbrennstoffzellen), in der Polymerelektrolytmembran(PEM)-Elektrolyse, in der wässrigen oder nicht-wässrigen Elektrodialyse oder in der Diffusionsdialyse eingesetzt werden.
17. Verwendung von Säure-Base-Polymerblends nach den Ansprüchen 1 bis 15 in Form dünner Folien (Membranen) oder in Form von Hohlfasern in der Pervaporation, Perstraktion, Gastrennung, Dialyse, Ultrafiltration, Nanofiltration oder Umkehrosmose. 45



- Leerseite -